



⑩ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 36 370 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
H 01 L 21/3065
H 01 L 21/308
C 23 F 4/00

②① Aktenzeichen: 197 36 370.9
②② Anmeldetag: 21. 8. 97
④③ Offenlegungstag: 4. 3. 99

DE 197 36 370 A 1

⑦① Anmelder:
Robert Bosch GmbH, 70469 Stuttgart, DE

⑦② Erfinder:
Laermer, Franz, Dr., 70437 Stuttgart, DE; Schilp,
Andrea, 73525 Schwäbisch Gmünd, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 42 41 453 C2
US 52 41 245
US 47 84 720

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silizium

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Mikro- und Nanostrukturen in Siliziumsubstraten mittels alternierend aufeinanderfolgender unabhängig gesteuerter Ätz- und Polymerabscheidungsschritte vorgeschlagen, wobei die Menge an deponiertem Polymer im Laufe der Polymerabscheidungsschritte abnimmt, und so eine Unterätzung der Mikro- und Nanostrukturen vermieden wird.

DE 197 36 370 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum anisotropen Ätzen von Silizium nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Es ist bekannt, in Siliziumsubstrate, die vorzugsweise in der Halbleitertechnik angewendet werden, definierte Strukturen, beispielsweise Gräben, Kämme, Zungen, Biegebalken oder ähnliches mit geringer bis mittlerer Selektivität anisotrop einzuzätzen. Die einzelnen einzuzätzenden Strukturen werden üblicherweise durch auf das Siliziumsubstrat aufgebraute Ätzmasken über sogenannte Maskierschichten, beispielsweise eine Photolackschicht, definiert. Bei der anisotropen Ätztechnik ist es notwendig, zu einer lateral exakt definierten Ausnehmung im Silizium zu kommen. Diese in die Tiefe gehenden Ausnehmungen müssen möglichst genau senkrechte Seitenabschlüsse besitzen. Dabei dürfen die Ränder der Maskierschichten, die diejenigen Siliziumsubstratbereiche abdecken, die nicht geätzt werden sollen, nicht unterätzt werden, um die laterale Genauigkeit der Strukturübertragung von der Maske in das Silizium so hoch wie möglich zu halten. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Ätzung nur auf dem Strukturgrund, nicht aber an den bereits erzeugten Seitenwänden der Strukturen fortschreiten zu lassen. In der DE 42 41 045 C1 ist vorgeschlagen worden, das Ätzen von Profilen in Siliziumsubstraten mittels eines Verfahrens, das abwechselnd Plasmapolymerscheidungs- und Plasmaätzschritte vorsieht, durchzuführen. Dabei werden in einer rein auf Fluorverbindungen aufbauenden Chemie abwechselnd Abscheidungs- und Ätzschritte ausgeführt, wobei während der an sich isotropen Ätzschritte durch ein Vorwärtstreiben des während der vorübergehenden Abscheidungsschritte aufgebrauchten Seitenwand-Polymerfilmes die neu freigelegten Teile der Siliziumseitenwand bereits wirksam passiviert werden, so daß der an sich isotrope Ätzschritt lokal hochgradig anisotrop wird. Diese Technik der lokalen Anisotropie durch einen vorwärts getriebenen Seitenwandfilm erlaubt relativ weite Ätzschritte mit sehr hoher Geschwindigkeit, ohne daß die Seitenwand angeätzt wird, die infolgedessen nur eine geringe Rauigkeit aufweist. Im allgemeinen treten bei der Durchführung dieser Plasmaätzung, wenn sie mit Mikrowellenanregung erfolgt (PIE = propagation ion etching), keine nennenswerten Wandrauhigkeiten auf. Erste Probleme bereitet dieser Prozeß jedoch auf einer sogenannten induktiv gekoppelten Anlage mit Hochfrequenzanregung des Plasmas (ICP = inductive coupled plasma). Hier kommt es unmittelbar unterhalb des Randes der Photolackmaske im Silizium zur Einätzung einer ausgeprägten Ausnehmung. Diese Ausnehmung ist ein Effekt der induktiven Anregung, die mit magnetischen und elektrischen Feldern im Bereich des Substrates, beispielsweise eines Siliziumwafers, verbunden ist, und tritt auf unterschiedlich aufgebauten ICP-Anlagen in mehr oder weniger starker Ausprägung auf. Induktiv gekoppelte Plasmaanlagen spielen wegen ihrer Robustheit und breiten Einsetzbarkeit eine zunehmend wichtige Rolle und sind an sich gut für den beschriebenen Prozeß geeignet. Bei der Ausbildung der Ätzausnehmungen spielt eine wesentliche Rolle, daß der Übergangsbereich zwischen Photolackmaske und Silizium als Unstetigkeit im Zusammenhang mit elektrischen Feldern der Plasmaquelle einem stärkeren Ionenbombardement ausgesetzt ist als der tieferliegende Teil der Seitenwand. Außerdem wird an der Maskenkante der Mechanismus des vorwärts getriebenen Seitenwandfilms noch nicht voll wirksam. Damit liegt dort eine schwächere Passivierung der Seitenwand vor. Dies führt zu der sogenannten Unterätzung, so daß die eingezätzten Siliziumstrukturen nicht mehr die erfor-

Das erfindungsgemäße Verfahren zum anisotropen Ätzen in Silizium vermeidet die Probleme des Unterätzens bei den bisher bekannten ICP-Ätzprozessen dadurch, daß die Menge an deponiertem Polymer im Laufe der Polymerabscheidungsschritte, die alternierend zu den Ätzschritten erfolgen zu Anfang übergroß ist und dann allmählich abnimmt. Damit wird zu Anfang des Prozesses der Mangel an Seitenwandpolymer durch einen Überschuß an Polymer beseitigt, so daß die Seitenwand genügend passiviert bleibt. Auch das höhere Ionenbombardement an der Unstetigkeitsstelle führt nunmehr nicht zu einer Anätzung des kritischen Bereiches. Es ist daher ein wesentliches Merkmal und ein besonderer Vorteil des Prozesses, daß zuerst mit einem Übermaß an Polymer gearbeitet wird und dieses Übermaß dann anschließend im Laufe der alternierenden Polymer- und Ätzschritte abnimmt. Bisher auftretende Nachteile eines Übermaßes an Polymerabscheidung sind das Auftreten von sogenannten positiv geneigten Profilen, das heißt, die Seitenwand der Ätzgrube ist nicht mehr senkrecht, sondern verengt sich mit zunehmender Ätztiefe, bis eine Spitze entsteht. Eine beispielsweise nur einmalige Korrektur dieses Profils über geeignete Prozeßparameter führt wieder auf das Ausnehmungsproblem an der Unstetigkeitsstelle des Übergangs zurück. Auch dies wird durch die allmähliche Abnahme des deponierten Polymers im Laufe der Polymerabscheidungsschritte vermieden. Der sogenannte anfänglich überfette Prozeß mit einem positiven Profil beginnt ohne Ausnehmungsbildung, so daß man allmählich zu einem Prozeß übergeht, der mit geringerer Polymerabscheidung senkrechte Profile erzeugt und mit diesem den Hauptteil der Ätzung durchführt.

Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Anpassung der Polymerabscheidungsschritte stetig von einem Prozeßzyklus zum jeweils nächsten. Man beginnt in vorteilhafter Weise mit einem sogenannten "fetten", das heißt polymerreichen Prozeßparametersatz, der zu einem positiven Profil führen würde, aber Ausnehmungsbildung unter dem Maskenrand sicher vermeidet. Mit jedem der folgenden Zyklen wird nun der Polymeranteil im Prozeß etwas zurückgefahren, so daß bei diesem stetigen Anpassen von verschiedenen Prozeßparametern die Unstetigkeiten in den Profilübergängen und das Ausnehmungsbildungsrisiko minimiert wird. Die Anpassung des Parametersatzes erfolgt in vorteilhafter Weise über die ersten 20 µm Ätztiefe, wenn beispielsweise 100 µm tief in Silizium geätzt werden soll.

In einer weiteren vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens nimmt die Menge an deponiertem Polymer in diskreten Schritten ab. Man startet beispielsweise mit einer langen Abscheidungszeit pro Schritt, ätzt mit diesem Parametersatz ein gewisses Stück, reduziert dann die Abscheidungszeit, ätzt mit dem neuen Parametersatz eine gewisse Strecke weiter, usw. bis man beim ein senkrechtetes Profil erzeugenden Parametersatz gelangt ist.

In vorteilhafter Weise ist es möglich, die Abnahme der Polymermenge durch die Variation der Dauer der Ätzschritte oder der Polymerabscheidungsschritte zu steuern, da bei einer Änderung der Dauer der einzelnen Schritte keine internen Plasmaeigenschaften verändert werden. Die Variation der Dauer des Ätzschrittes oder des Polymerabscheidungsschrittes ist einfach und vom Effekt her über-

schaubar modifizierbar.

Eine weitere bevorzugte Möglichkeit besteht darin, die Polymermenge durch die Variation der Substrattemperatur zu steuern oder den Druck während der Abscheidung zu ändern. Dabei ist zu beachten, daß beim plötzlichen Übergang von einem ein positives Profil erzeugenden Parametersatz zu einem deutlich weniger positiven ebenfalls die Gefahr der Ausnehmungsbildung auftritt: Das positive Profil ähnelt bei einem Übergang zu einem senkrechten Profil, wenn dies plötzlich erfolgt, von seiner Form her sehr dem Profil des Lackmaskenrandes (oder des SiO_2 -Maskenrandes, wenn mit einer Hartstoffmaske gearbeitet wird), und der Übergang zu einer weniger positiven Profilform stellt wieder eine deutliche und signifikante Unstetigkeit in der Seitenwand dar, die bei ICP-Anlagen erneut Anlaß zu Problemen mit Ausnehmungsbildung geben kann. Es ist daher vorteilhaft, diese Anpassung nicht in zu großen Schritten durchzuführen und in mehreren Schritten zu einem vertikalen Parametersatz überzugehen. Insbesondere ist es vorteilhaft, wenn zunächst eine gewisse Strecke mit dem positiven Parametersatz geätzt wird vor dem Übergang zu einem weniger positiven oder vertikalen, da die bereits erzeugte Seitenwand als Polymerdepot wirkt und der Seitenwandfilmtransportmechanismus umso besser funktioniert, je ausgedehnter dieses Polymerdepot bereits ist. In der Praxis kann man beispielsweise in drei Parameterschritten mit je 10 μm Ätzweite diese Anpassung vornehmen, und dann mit einem vertikalen Parametersatz weiterätzen, wenn beispielsweise insgesamt 100 μm tief in Silizium geätzt werden soll.

In einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens werden sämtliche Parameter stetig angepaßt. Man startet mit einem fetten, das heißt polymerreichen Prozessparametersatz der zu einem positiven Profil führen würde, aber Ausnehmungsbildung unter dem Maskenrand sicher vermeidet. Mit jedem der folgenden Zyklen wird nun einer der Einflußparameter, beispielsweise die Zeit der Polymerabscheidung, die Dauer der Ätzschritte, die Substrattemperatur oder die Druckvariation in diesem Sinne variiert. Auch bei diesem stetigen Anpassen des gesamten Parametersatzes werden die Unstetigkeiten in den Profilübergängen und damit das Ausnehmungsbildungsrisiko minimiert.

In der Praxis wird in jeder der vorteilhaften Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens, obwohl man von einem zunächst positiv geneigten, sich verjüngenden Profil ausgeht und erst allmählich zu einem vertikalen Profil übergeht, insgesamt ein vertikales Ätzprofil erhalten. Dies liegt daran, daß der positive Profilanteil in einem vertikal ätzenden Prozeß nur durch das Seitenwandpolymer, jedoch nicht mehr durch die Maskierung geschützt ist, da das sich verengende positive Profil den Maskenrand in den Graben hinein überträgt und die geneigte Seitenwand einem stärkeren Ionenbombardement ausgesetzt ist als eine bereits vertikale Seitenwand. Infolgedessen wird der vertikal ätzende Prozeß das überstehende Teil des Gesamtprofils langsam abtragen und diese Abweichung von der vertikalen Profilform somit selbsttätig korrigieren. Voraussetzung dabei ist nur, daß nach dem Übergang zum vertikalätzenden Prozessparametersatz, egal ob in diskreten Schritten oder stetig in der beschriebenen Weise, noch eine ausreichend lange Zeit weitergeätzt wird, um diese Profilkorrektur vollständig zu vollziehen. Die angegebenen Werte von 10 bis 20 μm für die Initialisierungsschritte und die anschließenden etwa 80 μm über die mit dem vertikal ätzenden Prozeß geätzt wird, stellen einen groben Anhalt dar für das Prozeßdesign. Selbstverständlich können mit dieser Strategie auch andere, größere Ätztiefen als 100 μm realisiert werden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise isoliert stehende Siliziumstege von nur 1 μm Breite

über 40 μm tief geätzt werden, ohne daß Strukturverlust auftritt. Es ist möglich, mit dieser Technik Strukturen herzustellen, die ein Aspektverhältnis, das heißt das Verhältnis von Tiefe zu Strukturbreite von 100 : 1 bis 200 : 1 aufweisen.

Die Ätzgeschwindigkeit erreicht dabei Werte von 5 $\mu\text{m}/\text{min}$ und mehr, die Maskenselektivität Werte von 100 : 1 (Photolack) oder 200 : 1 (SiO_2). Derartige Strukturen konnten bisher nur mit Hilfe der sogenannten LIGA-Technik (Synchrotronbelichtung in PMMA) aufwendig und extrem teuer hergestellt werden.

Ausführungsbeispiel

In einer Ätzkammer, oder einem anderen geeigneten Reaktionsbehälter, wird ein entsprechend vorbereitetes Siliziumsubstrat, das heißt ein mit einer Ätzmaske, beispielsweise aus Photolack, beschichtetes Siliziumsubstrat, wobei die Ätzmaske die Bereich des Siliziumsubstrats freiläßt, die anisotrop eingätzt werden sollen, einem ersten Polymerabscheidungsschritt ausgesetzt, um an den Maskenrändern ein Polymerdepot anzulegen. Anschließend folgt ein erster Ätzschritt, der bereits von dem angelegten Polymerdepot "zehrt" und so nahezu rein anisotrop ätzt. Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es wesentlich, daß der erste Schritt ein Polymerabscheidungsschritt ist, damit der Mechanismus des Seitenwandschutzes während des nachfolgenden Ätzschrittes funktioniert. Anschließend erfolgen abwechselnd weitere Polymerabscheidungs- und Ätzschritte. Das erfindungsgemäße Verfahren kann selbstverständlich auch mit einer analogen, die einzelnen Verfahrensschritte vollziehenden Vorrichtung durchgeführt werden. In diesem Verfahren wird ein Gemisch von beispielsweise SF_6 und Ar eingesetzt, das einen Gasfluß zwischen 0 und 200 Norm cm^3 und einen Prozeßdruck zwischen 10 und 100 μbar aufweist. Die Plasmaerzeugung erfolgt hierbei vorzugsweise mit einer Mikrowelleneinstrahlung bei Leistungen zwischen 300 und 1200 Watt (2,45 Ghz) oder durch Hochfrequenzeinstrahlung bei Leistungen von 500–2000 Watt in einer ICP-Quelle, die für das erfindungsgemäße Verfahren besonders bevorzugt ist. Gleichzeitig wird an die Substratelektrode eine Substratvorspannung zur Ionenbeschleunigung angelegt. Die Substratvorspannung liegt vorzugsweise zwischen 35 Volt und 70 Volt und kann mit einer Hochfrequenzeinspeisung (13,56 Megahertz) bei Leistungen zwischen 2 und 10 Watt erreicht werden.

Der erste Polymerabscheidungsschritt und natürlich auch die zyklisch darauf folgenden wird mit einem Gemisch aus beispielsweise CHF_3 (Trifluormethan) und Ar durchgeführt. Es ist jedoch in vorteilhafter Weise ebenso möglich, anstelle von Trifluormethan andere fluoralte Gase einzusetzen, beispielsweise Octafluorocyclobutan (Freon C 318), Hexafluorpropen (HFP, Fa. Hoechst) oder dessen Dimeres oder auch Tetrafluorethen (TFE). Es ist auch möglich, den Prozeß ohne Argon durchzuführen. Das Gemisch besitzt einen Gasfluß von vorzugsweise 0 bis 200 Norm cm^3 und einen Prozeßdruck zwischen 10 und 100 μbar . In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Octafluorocyclobutan oder Hexafluorpropen eingesetzt, da diese Verbindungen unter ICP-Anregung besonders gute Polymerisationseigenschaften aufweisen. Während des Polymerabscheidungsschrittes werden die freien Flächen, also der Ätzgrund und die Seitenflächen sehr gleichmäßig mit einem Polymer bedeckt. Diese Polymerschicht auf den Kanten bzw. Flächen der Ätzmaske bildet einen sehr wirkungsvollen vorläufigen Ätzschutz. Die auf dem Ätzgrund während des Polymerisationsschrittes aufgebrauchte Polymerschicht wird während des darauffolgenden Ätzschrittes rasch durchbrochen, da das Polymer mit Ionenunterstützung sehr schnell

abgetragen wird und die chemische Umsetzung der reaktiven Plasmaspezies mit dem Silizium am Ätzgrund voranschreiten kann. Die Seitenwände der einzuzätzenden Strukturen bleiben während des Ätzschrittes durch das während des oder der vorhergehenden Polymerabscheidungsschritte auf- 5
gebrachte Seitenwandpolymer geschützt.

Während des nunmehr darauf folgenden ersten Ätzschrittes werden in dem Reaktor mit Hilfe einer elektrischen Entladung in dem Gemisch aus SF_6 und Ar chemisch reaktive Spezies und elektrisch geladene Teilchen erzeugt. Die so ge- 10
nerierten, positiv geladenen Kationen werden durch die an der Substratelektrode angelegte elektrische Vorspannung zum Siliziumsubstrat hin beschleunigt und fallen annähernd senkrecht auf die durch die Ätzmaske freigelassene Substratoberfläche ein und fördern die chemische Umsetzung der reaktiven Plasmaspezies mit dem Silizium. Darüberhin- 15
aus sorgen sie für den Polymerfilmtransport in die Tiefe des Ätzgrabens, wofür speziell derjenige Anteil von Ionen verantwortlich ist, der nicht völlig senkrecht einfällt und auf die Seitenwände auftrifft. Der Ätzschritt kann solange durchge- 20
führt werden, bis die gewünschte Äztiefe erreicht ist. Daran anschließend erfolgt wieder ein Polymerabscheidungsschritt, bei dem jedoch diesmal weniger Polymer als beim ersten Male abgeschieden wird. Die Ätzschritte und die Polymerisationsschritte werden so oft alternierend wiederholt, 25
wobei die Prozeßparameter so angepaßt werden, daß die Menge an deponiertem Polymer stetig abnimmt. Diese Prozeßparameter umfassen die nachstehend aufgeführten physikalischen Kenngrößen:

1. Erhöhung der ICP-Leistung, zum Beispiel auf > 1000 Watt, mit gleichzeitiger Erhöhung des Passiviergasflusses, beispielsweise C_4F_8 , C_3F_6 , $(\text{C}_3\text{F}_6)_2$, CHF_3 auf zum Beispiel > 200 SCCM (SCCM = Standard $\text{cm}^3/\text{min} = \text{cm}^3/\text{min}$ bei 1 bar), was zu verstärkter Polymerabscheidung führt. 30
2. Vergrößerung der Zeit für Abscheidungsschritte, was ebenfalls zu verstärkter Polymerabscheidung führt.
3. Verkürzung der Zeit der Ätzschritte, was die Passivierung der Seitenwände effektiv erhöht. 40
4. Absenkung der Wafertemperatur, was auch die Polymerabscheidung erhöht.
5. Durchführung der Abscheidungsschritte im für ICP-Anlagen günstigsten Druckbereich für die Polymerabscheidung um 10 μbar , 45
6. Erhöhung des Drucks während der Ätzschritte auf 20 bis 30 μbar , um die Ätzradikalkonzentration zu steigern, aber die das Polymer abtragende Ionenkonzentration zu senken. 50

Patentansprüche

1. Verfahren zum anisotropen Ätzen von Mikro- und Nanostrukturen in Siliziumsubstraten mittels alternierend aufeinanderfolgender unabhängig gesteuerter Ätz- und Polymerabscheidungsschritte im Plasma, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an deponiertem Polymer im Laufe der Polymerabscheidungsschritte abnimmt. 55
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Verfahrensschritt ein Polymerabscheidungsschritt ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an deponiertem Polymer stetig abnimmt. 65
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,

zeichnet, daß die Menge an deponiertem Polymer in diskreten Schritten abnimmt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abnahme der Polymermenge durch die Variation der Polymerabscheidungszeit gesteuert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abnahme der Polymermenge durch die Variation der Dauer der Ätzschritte gesteuert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abnahme der Polymermenge durch die Variation der Substrattemperatur gesteuert wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abnahme der Polymermenge durch die Variation des Drucks gesteuert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Abnahme der Polymermenge durch eine Kombination der Polymerabscheidungszeit und/oder Dauer der Ätzschritte und/oder Variation der Substrattemperatur und/oder Variation des Drucks gesteuert wird.